

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2006-525134

(P2006-525134A)

(43) 公表日 平成18年11月9日(2006.11.9)

(51) Int.Cl.

B32B 15/08 (2006.01)
 B05D 7/14 (2006.01)
 B05D 7/24 (2006.01)
 B32B 27/00 (2006.01)
 C09D 183/06 (2006.01)

F 1

B32B 15/08
 B05D 7/14
 B05D 7/24 302Y
 B32B 27/00 101
 C09D 183/06

テーマコード(参考)

4D075
 4F100
 4J036
 4K026
 4K044

審査請求有 予審査請求有 (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-571513 (P2004-571513)
 (22) 出願日 平成15年9月23日 (2003.9.23)
 (35) 開文式提出日 平成17年11月7日 (2005.11.7)
 (66) 国際出願番号 PCT/EP2003/010560
 (67) 国際公開番号 WO2004/088795
 (67) 国際公開日 平成16年11月18日 (2004.11.18)
 (31) 優先権主張番号 10320779.1
 (32) 優先日 平成15年5月9日 (2003.5.9)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(71) 出願人 501073862
 デグサ アクチエンゲゼルシャフト
 Degussa AG
 ドイツ連邦共和国 デュッセルドルフ ベ
 ニクゼンブルグ 1
 Bennigsenplatz 1, D
 -40474 Duesseldorf,
 Germany
 (74) 代理人 100061815
 弁理士 矢野 敏雄
 (74) 代理人 100094798
 弁理士 山崎 利臣
 (74) 代理人 100099433
 弁理士 久野 邦也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属上の耐蝕性被膜

(57) 【要約】

金属上の耐蝕性被膜。本発明は、次の順序の層：(i) 金属表面、(i i) 硅素化合物を含有するゾルを基礎とする層、(i i i) 少なくとも1つのオルガノシランを基礎とする層、(i v) 必要に応じて、1つ以上の塗膜を有することを特徴とする、腐蝕から保護するための金属上の被膜に関する。更に、本発明は、このような被膜の形成方法および該被膜の使用に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

腐蝕から保護するための金属上の被膜において、次の順序の層：

(i) 金属表面、

(i i) 硼素化合物を含有するゾルを基礎とする層、

(i i i) 少なくとも 1 つのオルガノシランを基礎とする層、

(i v) 必要に応じて、1 つ以上の塗膜を有することを特徴とする、腐蝕から保護するための金属上の被膜。

【請求項 2】

アルミニウム、アルミニウム合金、マグネシウム、マグネシウム合金、亜鉛、亜鉛合金¹⁰、チタン、チタン合金、鉄、鉄合金、電気メッキされた鉄シート、電気メッキされた鉄合金、錫、錫合金、銅、銅合金ならびに銀および銀合金から構成されている群から選択された金属 (i) を有する、請求項 1 記載の被膜。

【請求項 3】

ゾル層 (i i) を形成させるために使用されるゾルが少なくとも 1 つのテトラアルコキシランおよび/または少なくとも 1 つのアルキルアルコキシランを基礎としている、請求項 1 または 2 記載の被膜。

【請求項 4】

ゾル層 (i i) を形成させるために使用されるゾルがテトラメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、イソプロピルトリメトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、テトラエキシシラン、メチルトリエキシシラン、プロピルトリエキシシラン、イソプロピルトリエキシシラン、イソプロピルトリエキシシラン、オクチルトリエキシシラン、ヘキサデシルトリエキシシランおよびオクタデシルトリエキシシランまたは前記のアルコキシランの少なくとも 2 つの混合物から構成されている群から少なくとも 1 つのアルコキシランを基礎としている、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の被膜。

【請求項 5】

層 (i i i) を形成させるために使用されるオルガノシランが 3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエキシシラン、N-(2-アミノエチル)³⁰ - 3-アミノプロピルトリエキシシラン、N-(2-アミノエチル) - 3-アミノプロピルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル) - 3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-N-(2-アミノエチル) - 3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-N-(2-アミノエチル) - 3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-[N'-(2-アミノエチル) - 2-アミノエチル] - 3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-[N'-(2-アミノエチル) - 2-アミノエチル] - 3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-メチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-メチル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(n-ブチル) - 3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(n-ブチル) - 3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-シクロヘキシル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-シクロヘキシル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、ビス(3-トリメトキシシリルプロピル)アミンおよびビス(3-トリエトキシシリルプロピル)アミンから構成されている群からの少なくとも 1 つのアミノアルキル官能性アルコキシランであるかまたは

3-グリジルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリジルオキシプロピルトリエトキシシラン、 β -(3, 4-エボキシシクロヘキシル)エチルドリメトキシシランから構成されている群から選択された少なくとも 1 つのエボキシ官能性アルコキシランであるかまたは

ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランから構成されている群からの少なくとも1つの二重結合含有オルガノシランであるか、または一般式 $R^1 - Y_1 - (C_2H_5)_2 - Si(C_2H_5)_2, (OR_2)_2, [式中, R^1 は、1~13個の炭素原子を有するモノ弗素化アルキル基、オリゴ弗素化アルキル基もしくは過弗素化アルキル基またはモノ弗素化アリール基、オリゴ弗素化アリール基もしくは過弗素化アリール基であり、Y_1 は、-C_2H_5- 基、-O- 基または-S- 基であり、この場合R^1 は、0または1であり、R^2 は、1~8個の炭素原子を有する直鎖状アルキル基、分枝鎖状アルキル基または環状アルキル基であるかまたはアリール基であり、y_1 は、0または1である] で示される少なくとも1つのフルオロ官能性オルガノシランであるか、または前記オルガノアルコキシシランの少なくとも2つの混合物または前記オルガノシランの部分的加水分解物または少なくとも1つのオルガノシランのアルコール水溶液である、請求項1から4までのいずれか1項に記載の被膜。$

【請求項6】

アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂および合成樹脂の被覆材料から選択された少なくとも1つの塗膜(i~v)を有する、請求項1から5までのいずれか1項に記載の被膜。

【請求項7】

請求項1から6までのいずれか1項に記載の、腐蝕から保護するために金属上に被膜を形成させる方法において、

20

場合によっては金属表面を前処理し、

珪素化合物を含有するゾルを金属表面に塗布し、

必要に応じて、塗布されたゾル被膜を乾燥させ、

このゾル被膜をオルガノシランで塗布し、

乾燥させ、ゾル被膜およびオルガノシラン被膜を硬化させ、

必要に応じて、こうして得られた層系に1つ以上の塗膜を塗布することを特徴とする、請求項1から6までのいずれか1項に記載の、腐蝕から保護するために金属上に被膜を形成させる方法。

【請求項8】

前記被膜の乾燥および/または硬化を0~220℃の範囲内の温度および1分間以上ないし24時間で行なう、請求項7記載の方法。

30

【請求項9】

アルミニウム、アルミニウム合金、マグネシウム、マグネシウム合金、亜鉛、亜鉛合金、チタン、チタン合金、鉄、鉄合金、電気メッキされた鉄シート、電気メッキされた鉄合金、錫、錫合金、銅、銅合金ならびに銀および銀合金から構成されている群からの金属に間接して腐蝕から保護するための請求項1から8までのいずれか1項に記載の被膜の使用。

【請求項10】

自動車の組み立て、機械工学、船舶建造、航空機の組み立てまたは家屋の建設の構成成分における請求項1から9までのいずれか1項に記載の被膜の使用。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、腐蝕から保護するための金属上の特殊な被膜、このような被膜の製造法および該被膜の使用に関する。

【0002】

オルガノシランまたは SiO_2 ゾルを基礎とする、金属のための耐蝕性組成物ならびに付着促進剤(以下、プライマーと呼ぶ)は、久しく公知であり、多種多様な形で記載されている。不運なことに、公知の系は、なお若干の改善の余地がある。

【0003】

50

耐蝕層を金属表面上に形成させるための通常の方法は、クロム酸塩処理法、燐酸塩処理法、塗布法および陽極酸化法を含む。

【0004】

クロム酸塩処理法の工業的な重要性は、毒性問題およびクロム酸塩の相応する再分類のために、現在衰退の一途を辿っている (EU Directive 2000/53/EG)。それ故に、クロム酸塩処理の良好な耐蝕性の性質にも拘わらず、クロムを含まない新しい系の開発が一般的に著しく重要である。

【0005】

鉄、鋼、亜鉛およびアルミニウムを燐酸塩処理する方法は、久しく刊行物中に述べられている。塗布法と組み合われた燐酸塩処理法は、完全に認容性の耐蝕制御を得るのに十分であるのに対して、これら2つの処理方法は、単独では望ましい結果を生じない。¹⁰

【0006】

腐蝕からの適度な保護を得るにも拘わらず、金属上、例えばアルミニウムまたはチタン上に電解的に形成される保護酸化物被膜は、酸化物被膜の厚さが増大するにつれて脆性を示し、この被膜の形成に大量のエネルギーを必要とする。

【0007】

現在、金属表面上に完全に炭層の被膜を析出させるかまたはセリウムの化成被膜を用いて作業するという開発が試みられている [Galvanotechnik 92 (12), 2001, 3243]。

【0008】

更に、クロム酸塩 (VI) を避けるという取り組み方は、クロム (III) を含んでおり、したがって重金属を含まないことは考えられない方法である。²⁰

【0009】

環境保護的な耐蝕層は、シランならびに加水分解されたシランを用いて得ができる (WO 98/19798, WO 00/46310) かまたはシランを基礎とするブルーゲル縮合物を用いて得ができる (米国特許第5200275号明細書)。³⁰

【0010】

金属支持体は、表面の塗布のために、一般に最初、脱脂され、清浄化される。この清浄化工程は、有機溶剤での処理ならびにアルカリ処理作業および酸洗い作業を含むことができる [Metalloberflaeche, 29 (10), 1975, 517]。シランは、水溶液中または少なくとも1つの含水の溶液中で加水分解され、次に浸漬、噴霧および/または回転塗布によって金属表面と接触される。硬化または縮合は、空気中で室温または高められた温度で行なわれる。

【0011】

WO 98/30735には、金属をオルガノシラン溶液で2重に塗布することが開示されている。この場合に達成される膜厚は、通常、10~100 nmである。

【0012】

ブルーゲル系 (以下、ゾルとも呼ばれる) は、加水分解可能な珪素化合物からの酸性触媒または塩基性触媒を用いて、しばしば相応するA1、Tiおよび/またはZr前駆体と組み合わせて製造される。この目的のために、構成成分は、一緒に加水分解され、ゾルまたはゲルに変換される。使用される溶剤/希釈剤は、アルコールであることができ、このアルコールは、前記化合物の加水分解中でも形成される。塗料は、既に上記された塗布方法を用いてさらに金属支持体に塗布されてよい。塗料は、想像される上塗り材料で任意に最終的に塗布することなく、有利に1~50 μ mの乾燥膜厚で塗布されている。⁴⁰

【0013】

欧州特許出願公開第1130066号明細書A1には、シラン組成物で前処理し、その後にポリアミド化合物で押出被覆された耐蝕性金属表面が開示されている。使用される含水シラン組成物およびアルコール含有組成物は、なかんずく官能基を有するアルコキシシランQ、例えばアミノアルキルアルコキシシランおよびアルコキシシランM、例えばアルキルアルコキシシラン、アルケニアルコキシシランおよびテトラアルコキシシランから出発する加水分解物、縮合物および/または共重縮合物を基礎とし、この場合成分MとQ⁵⁰

の総和は、 $0 \leq M/Q \leq 2.0$ のモル比で存在する。

【0014】

更に、本発明の目的は、金属を腐食から保護する他の方法を提供することである。特に重要なのは、特に銅、アルミニウムおよびアルミニウム合金を被膜により腐蝕から保護することであった。更に、重要なことに、環境保護性であるにも拘わらず、高度に有効な解決を見出すことであった。

【0015】

この目的は、本発明によれば、特許請求の範囲に詳細に記載されているように達成される。

【0016】

10

意外なことに、特に効果的な耐蝕性被膜は、

場合によっては金属表面を前処理し、

珪素化合物を含有するゾルを金属表面に塗布し、

必要に応じて、塗布されたゾル被膜を部分的または完全に乾燥させ、

このゾル被膜を殊にモノマーのオルガノシランもしくは部分的に加水分解されたオルガノシランまたはオリゴマーのオルガノシランで塗布し、

乾燥させ、ならびにゾル被膜およびオルガノシラン被膜を硬化させ、

必要に応じて、こうして得られた層系に1つ以上の塗膜を塗布し、即ち塗膜を塗布し、この塗膜を乾燥させ、ならびにこの塗膜を硬化させることによって、比較的簡単に経済的で環境保護的な方法で金属表面上に得ることができることが見出された。

20

【0017】

従って、本発明は、次の順序の層：

(i) 金属表面、

(i i) 硅素化合物を含有するゾルを基礎とする層、

(i i i) 少なくとも1つのモノマーのオルガノシランを基礎とする層、

(i v) 必要に応じて、1つ以上の塗膜を有することを特徴とする、腐蝕から保護するための金属上の被膜を提供する。

【0018】

金属を腐蝕から保護するために、本発明の教示を適用することによって得ることができる前記種類の被膜は、パリヤー作用を有する、極めて薄手で疎水性で透明の被膜を形成する。特に、この被膜は、電解質溶液に対して殊に効果的なパリヤー被膜であり、こうして、有利に金属、特に銅、アルミニウムおよびアルミニウム合金のために腐蝕からの間接的な保護をもたらす。

30

【0019】

本発明による被膜は、塗膜の配列を有していても有していないとも効果的に使用されることができる (i v)。

【0020】

従って、本発明のゾル-オルガノシラン被膜 (i i) / (i i i) は、付加的に疎水性被膜系および汚れ反発性被膜系として使用されてよく、この場合この層 (i i i) は、好ましくは一般式 $R^1 - Y - (CH_2)_n Si(R_2)_2 (OR)_2$ で示されるフルオロアルキルアルコキシシランの使用を基礎とする。この式中、 R^1 は、好ましくは1~13個の炭素原子を有するモノ弗素化アルキル基、オリゴ弗素化アルキル基または過弗素化アルキル基、即ち直鎖状アルキル基、分枝鎖状アルキル基または環状アルキル基であるかまたはモノ弗素化アリール基、オリゴ弗素化アリール基または過弗素化アリール基であり、 Y は、 $-CH_2-$ 基、 $-O-$ 基または $-S-$ 基であり、この場合 n は、0または1であり、 R^2 は、1~8個の炭素原子を有する直鎖状アルキル基、分枝鎖状アルキル基または環状アルキル基であるかまたはアリール基であり、 y は、0または1である。この場合には、例えばトリデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチルトリメトキシシランまたはトリデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラフルオロオクチルトリエトキシシランを使用することができるが、しかし、ここでは若干例の名称を挙げたにすぎない。

40

【0021】

本発明による被膜は、塗膜の配列を有していても有していないとも効果的に使用される

50

【0021】

層 (i i i) に関するもので、オルガノシランの少なくとも 1 個の官能基を選択することができ、したがってこの官能基は、前記層 (i i i) に塗布された被覆材料に化学的に結合している。こうして、好ましくは、アミノシランまたはエポキシ官能性シラン、例えば 3-アミノプロピルトリアルコキシシランまたは 3-グリシジルオキシプロピルトリアルコキシシランが記載され、アクリル被覆材料、ウレタン被覆材料またはエポキシ被覆材料および二重結合を含有するオルガノシランについては、例えば 3-メタクリルオキシオールプロピルトリアルコキシシランまたはビニルトリアルコキシシランが記載され、フリーラジカル硬化性被膜系については、この場合アルコキシが記載され、以下、好ましいのは、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシまたは 2-メトキシエトキシである。

10

【0022】

本発明による被膜を用いた場合には、耐蝕性試験において、特にアルミニウムの場合に、スクライプマークから出発する被覆材料の下方での"スクライブクリープ (scribe creep)" または腐蝕の移動は、目視的に存在しないことが観察される。従って、極めて薄手のパリヤー被膜の形成によって、本発明の被膜は、耐蝕からの良好な間接的な保護を提供する。この本発明による薄手の耐蝕性被膜は、粗面、例えば機械的に磨耗されたアルミニウムシートの意外にも良好な被覆面積に影響を及ぼす。その結果として、この種の被膜は、クロム酸塩処理法だけでなく、通常これに後続される陰極エレクトロコーティングの代替を可能にする。

20

【0023】

本発明による被膜の利点は、次の通りである：
 1 μm 未満の膜厚および他の被覆系なしでも金属表面上での腐蝕からの顕著な保護；
 極めて高い電気的体積抵抗；
 比較的環境保護的な組成物；
 クロム酸塩処理法の回避の可能性；

保護すべき金属および任意のその後被膜、例えばペイント塗膜またはポリマー塗膜への特に良好な付着力。

30

【0024】

また、本発明は、
 場合によっては金属表面を前処理し、
 硅素化合物を含有するゾルを金属表面に塗布し、
 必要に応じて、塗布されたゾル被膜を乾燥させ、
 このゾル被膜をオルガノシランで塗布し、
 乾燥させ、ゾル被膜およびオルガノシラン被膜を硬化させ、
 必要に応じて、こうして得られた層系に 1 つ以上の塗膜を塗布することを特徴とする、本発明による被膜を形成させる方法を提供する。

【0025】

本発明による方法は、好ましくはアルミニウム、アルミニウム合金、マグネシウム、マグネシウム合金、亜鉛、亜鉛合金、チタン、チタン合金、鉄、鉄合金、電気メッキされた鉄シート、電気メッキされた鉄合金、錫、錫合金、銅、銅合金ならびに銀および銀合金から構成されている群からの金属 (i) の表面上に使用される。

40

【0026】

本発明による方法を使用する場合には、一般に金属表面を処理することは、必ずしも必要なことではない。しかしながら、塗布される金属表面を予め清浄化することは、好ましい。例えば、塗布される金属表面は、適当な溶剤を用いて脱脂されうる。また、金属表面は、機械的に研磨によって前処理されてもよいし、熱的に加熱によって前処理されてもよいし、化学的にエッチングによって前処理されてもよい。しかし、処理される金属表面は、少なくとも乾燥されていなければならない。

50

【0027】

本発明の方法において、珪素化合物を含有するゾルは、場合によっては前処理された金属表面に、例えば浸漬、ブラッシング、噴霧、ナイフ塗布または回転塗布によって塗布されることができる。

【0028】

珪素化合物を含有する前記種類のゾルは、常法で製造されることがある。本発明の方法において、テトラメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、イソプロピルトリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、ヘキサデシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、イソプロピルトリエトキシシラン、¹⁰ イソプロピルトリエトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、ヘキサデシルトリエトキシシランおよびオクタデシルトリエトキシシランまたは前記のアルコキシシランの少なくとも2つの混合物から構成されている群からの少なくとも1つのアルコキシシランを使用することは、好ましい。一般に、この目的のために、アルコキシシランは、制御された加水分解に掛けられ、加水分解物は、熱で反応されてゾルに変わり、必要に応じて十分に混合される。この目的のために、熟成ゾルは、10～80°C、好ましくは10～60°C、よりいっそう好ましくは20～30°Cの範囲内の温度で1分間ないし24時間、殊に10分間ないし60分間適度に反応される。前記反応は、必要に応じて加水分解触媒、例えば有機酸または無機酸、例えば酢酸、クエン酸もしくは磷酸、硫酸もしくは硝酸または塩基、²⁰ 例えはナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニアまたは有機アミン、例えはアルキルアミンの存在で行なわれてよい。加水分解触媒は、水との混合物中に裁入されてもよく、この場合この混合物は、加水分解のために使用される。更に、希釈剤／溶剤は、実際の加水分解物または得られたゾルに添加されてよく、この場合このよう希釀剤／溶剤の例は、使用されるアルコキシシランのアルコキシ基に対応するアルコールである。本発明により使用されるゾルは、好ましくは水、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、メトキシプロパノール、³⁰ ブチルグリコールまたは前記溶剤／希釀剤の少なくとも2つの混合物を含む。こうして、ゾルは、溶剤／希釀剤1～99質量%、好ましくは15～80質量%、よりいっそう好ましくは30～50質量%を含むことができ、この場合この量は、存在するゾルの全部に対するものである。また、ゾルは、上記酸の1つの添加によって1～6のpHに調節されてもよい。

【0029】

例えは、ゾルは、少なくとも1つのアルコキシシラン、メチルトリアルコキシシランおよび／またはテトラアルコキシシラン50～100質量部、酸、例えは磷酸0.1～5質量部、水5～150質量部および場合によってはアルコール、例えはエタノール10～200質量部から得ることができ、この場合加水分解およびその後の反応は、攪拌しながら10～80°Cの温度で10分間ないし5日間適度に実施される。更に、一般に澄明または半透明または蛋白光ないし乳白色である、こうして得られた配合物は、本発明による方法においてそのまま使用されてもよいし、希釀された形で使用されてもよい。

【0030】

本発明による方法において、ゾルが金属表面に塗布された後に、この金属表面に塗布されたゾルは、部分的な熱的乾燥または中間段階での乾燥もしくは硬化に掛けられてよい。乾燥は、有利に220°Cまでの温度、殊に10～200°Cの温度で行なわれ、一般に乾燥されて表面上で硬化されるゾル層(i i)を形成し、このゾル層は、主に澄明であり、金属に十分に付着する。

【0031】

前記層(i i)の乾式膜厚は、適当に0.1μm～10μm、好ましくは0.3μm～5μm、極めて好ましくは、0.5μm～2μmである。

【0032】

その後に、本発明による方法において、オルガノシランは、予め形成されたゾル層に浸

液、噴霧またはブレッシングによって塗布されることができ、部分的な熱的乾燥、乾燥および/または硬化に掛けることができ、層(iii)を生じることができる。

【0033】

前記層(iii)を形成させるためには、好ましくは、オルガノシランの水溶液またはアルコール水溶液が記載される。オルガノシランは、モノマーの形、部分的に加水分解された形または場合によっては部分的にオリゴマー化された形であってよい。

【0034】

前記層(iii)は、好ましくは5~500nm、殊に10~100nmの乾式膜厚を有する。

【0035】

本発明による選択的な方法は、ゾルを場合によっては前処理された金属表面に塗布し、このゾル被膜をオルガノシランで被覆し、その後にゾルおよびこうして形成されたオルガノシラン被膜を完全または部分的な乾燥または硬化と一緒に掛けことである。この種の方法は、1つの乾燥工程または硬化工程を構成するのに役立つ。

【0036】

従って、層(iii)を形成させるための本発明による方法において、好ましくは、次のオルガノシランが使用される：

3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-[N'-(2-アミノエチル)-2-アミノエチル]-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-[N'-(2-アミノエチル)-2-アミノエチル]-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-メチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-メチル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(n-ブチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(n-ブチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-シクロヘキシル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-エニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-シクロヘキシル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、ビス(3-トリメトキシシリルプロピル)アミンおよびビス(3-トリエトキシシリルプロピル)アミンから構成されている群からのアミノアルキル官能性アルコキシシランまたは

3-グリジルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリジルオキシプロピルトリエトキシシラン、 β -(3,4-エボキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランから構成されている群からのエボキシ官能性アルコキシシランまたはビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(2-エトキシエトキシ)シラン、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランから構成されている群からの二重結合含有オルガノシランまたは

一般式 $R^1-Y-(CH_2)_n-Si(R_2)_2(OR)_2$ 、 $[$ 式中、 R^1 は、1~13個の炭素原子を有するモノ弗素化アルキル基、オリゴ弗素化アルキル基もしくは過弗素化アルキル基またはモノ弗素化アリール基、オリゴ弗素化アリール基もしくは過弗素化アリール基であり、Yは、 $-CH_2-$ 基、 $-O-$ 基または $-S-$ 基であり、この場合uは、0または1であり、 R^2 は、1~8個の炭素原子を有する直鎖状アルキル基、分枝鎖状アルキル基または環状アルキル基であるかまたはアリール基であり、yは、0または1である]で示されるフルオロ官能性オルガノシランまたは

前記オルガノアルコキシシランの少なくとも2つの混合物または

前記オルガノシランの部分的加水分解物または

前記オルガノシランのアルコール水溶液、即ち前記オルガノシランの部分的または完全な

10

20

30

40

50

加水分解物、または

前記オルガノシランおよび前記加水分解物の縮合生成物、または

前記オルガノシラン、前記加水分解物または前記縮合生成物のアルコール水溶液。このような溶液は、それぞれ溶液100質量%に対して、好ましくは前記オルガノシラン、前記加水分解物または前記縮合生成物0.01～99.99%および水もしくはアルコールまたは水とアルコールとの任意の望ましい混合物0.01～99.99%を含有する。

【0037】

この種の一般に既に硬化された層配列(i i)／(i i i)には、付加的に1つ以上の塗膜を常法で塗布することができ、好ましくは、1～500μm、殊に5～100μm、極めて好ましくは10～50μmの厚さを有する塗膜が記載される。

10

【0038】

このような被覆材料は、例えば磨消しされたかまたは高光沢の透明塗料、化粧塗料、色彩塗料および顔料添加された被覆材料ならびに耐引張性または耐摩耗性を有する上塗り塗料であることができる。

【0039】

本発明による方法において、アクリル樹脂被覆材料、エポキシ樹脂被覆材料、ウレタン樹脂被覆材料、ポリエチル樹脂被覆材料および合成樹脂被覆材料から構成されている群からの少なくとも1つの塗膜(i v)を形成させることは、好ましい。

【0040】

本発明は、同様にアルミニウム、アルミニウム合金、マグネシウム、マグネシウム合金、亜鉛、亜鉛合金、チタン、チタン合金、鉄、鉄合金、電気メッキされた鉄シート、電気メッキされた鉄合金、錫、錫合金、銅、銅合金ならびに銀および銀合金から構成されている群からの金属に関連して腐蝕から保護するための本発明による被膜の使用を提供する。

【0041】

本発明による被膜は、自動車の組み立て、機械工学、船舶建造、航空機の組み立てまたは屋の建設の構成成分に特に有利に使用されることができる。

【0042】

従って、本発明は、有利に比較的簡単で経済的であるように、金属を腐蝕から保護する目的のために、新規の被膜を金属表面上に形成させる方法を提供する。本発明による被膜により、特に銅、アルミニウムおよびアルミニウム合金を腐蝕から保護する、顕著な改善30が達成され、この場合には、さらに、本発明により形成された耐蝕性被膜は、直接に金属支持体上で卓越した付着力を有し、また、有利な方法で得ることもできる。

【0043】

本発明を次の実施例によって説明するが、しかし、これによって発明の対象が制限されることはない。

【0044】

実施例

例1

1. 1ゾルの製造：

テトラエトキシシラン120g (DYNASIL (登録商標)A) およびメチルトリエトキシシラン300g (DYNASYLAN(登録商標)MTAS) を、攪拌機、還流冷却器、滴下漏斗および温度計を備えた4口フラスコに装入した。強力に攪拌しながら、脱イオン水42gを5分間に亘って滴加し、この混合物をイソプロパノール138gで希釈した。pHを焼酸を用いて3.5に調節した。開始時に混濁していた混合物をさらに5時間攪拌した。この混合物は、澄明なゾルを生じた。

【0045】

塗布のために、ゾル100質量部をイソプロパノール95質量部で希釈し、希釈されたゾルを、水5質量部の添加およびさらに30分間の攪拌によって活性化した。

【0046】

1. 2金属の清浄化：

50

全ての金属シートを有機溶剤で脱脂し、希薄（10%）なアルカリ清浄化溶液（CARELA（登録商標）SP, R. Spaene GmbH）で70°Cで10～20秒間アルカリ処理し、次に脱イオン水ですすぎ洗いした。更に、このシートを希薄（0.0016モル/1）な硝酸中で5分間酸洗し、脱イオン水ですすぎ洗いし、乾燥させた。

【0047】

1. 3塗料の塗布：

未処理の試験シート（Al合金6016；AlMg0.45Mn2.2）を前記1. 2の記載により清浄化し、前記1. 1に記載された、活性化された被覆ゾルA中に5分間浸漬した。過剰のゾルを滴り落とすために、このシートを垂直に置いた。室温で2時間の乾燥時間後、このシートを2回、トリエトキシ（3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 9-トリデカフ¹⁰ルオロオクチル）シランの濃度1%のアルコール水溶液で塗布した。次に、このシートを200°Cで10分間乾燥させた。

【0048】

1. 3シートの試験

このシートは、水に関連して、103°の高い静的接触角度を示した。その後に、このシートを閉鎖された高錫室内で50°Cで酸性腐蝕溶液（DIN 50021 CASS-Testによる溶液）中で10日間貯蔵した。この腐蝕溶液を毎日代えた。被覆されたシートの表面上への僅かな攻撃のみが存在した。

【0049】

例2

20

2. 1塗料の塗布：

明るい銅シートおよび酸化物表面を有する銅シートを前記1. 2の記載によるが、しかし、HNO₃による酸洗なしに清浄化するか、または有機溶剤でのみ脱脂した。銅シートを前記1. 1に記載された、活性化された被覆ゾル中にワイヤーブレード5分間浸漬した。次に、過剰のゾルを滴り落とすために、このシートを垂直に置いた。室温で最初の乾燥に引き続いて、このシートを2回5分間、酢酸を含有する、N-（n-ブチル）-3-アミノプロピルトリメチキシランの濃度1%のアルコール水溶液で塗布した。最初に室温で短時間乾燥した後、硬化を150°C（明るい銅）で10分間実施したかまたは100～190°C（酸化物表面）で10分間実施した。シランで被覆された金属シートを2成分系のポリウレタンワニス（Standox GmbH）で塗布し、60°Cで600分間乾燥した。ワニス³⁰層の厚さは、約25μmである。

【0050】

2. 2シートの試験：

塗布された銅シートを脱イオン水中に貯蔵し、その後に水相の銅イオン含量を測定した。比較のために、塗布されていないシートを前記の溶出試験にも掛けた。48時間後、塗布されていないシートを用いての解決は、ICP（誘導結合高周波プラズマ分光分析）質量分析により、増加された銅濃度を有することが見出され、一方、塗布されたバリヤー層を有するシートの場合には、金属から析出された任意の銅イオンを検出することは、不可能であった。

【0051】

40

例3

3. 1塗料の塗布：

試験シート（Al Alloy 6016）を前記1. 2の記載により清浄化し、前記1. 1に記載された、活性化された被覆ゾル中に5分間浸漬した。過剰のゾルを滴り落とすために、このシートを垂直に置いた。室温で最初の乾燥の後に、このシートを2回5分間、酸性酸を含有する、N-（n-ブチル）-3-アミノプロピルトリメチキシランの濃度1%のアルコール水溶液で塗布した。最初に室温で短時間乾燥した後、硬化を200°Cで10分間実施した。シランで被覆されたアルミニウムシートを2成分系のポリウレタンワニス（St andox GmbH）で塗布し、60°Cで60分間乾燥した。ワニス被膜の厚さは、約25μmである。

50

【0052】

3. 2シートの試験：

前記3. 1の記載により塗布された試験シートの場合には、塩水噴霧ミスト試験 (DIN 50021) で1000時間後であってもスクリューブリーブは、存在しなかった。被膜の耐摩耗性 (DIN EN 24624) は、27 MPa を上回るレベルで極めて高かった。

【手続補正書】

【提出日】平成16年6月7日(2004.6.7)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

腐蝕から保護するための金属上の被膜において、次の順序の層：

(i) 金属表面、

(i i) 珠素化合物を含有しかつ1～6のpHを有するゾルを基礎とし、ゾル層 (i i) を形成させるために使用されるゾルが少なくとも1つのテトラアルコキシランおよび/または少なくとも1つのアルキルアルコキシランを基礎としている、硬化された層、

(i i i) 3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-[N'-(2-アミノエチル)-2-アミノエチル]-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-[N'-(2-アミノエチル)-2-アミノエチル]-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-メチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(n-ブチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(n-ブチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-シクロヘキシル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-シクロヘキシル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルエトキシシラン、ビス(3-トリメトキシシリルプロピル)アミンおよびビス(3-トリエトキシシリルプロピル)アミンから構成されている群から選択された少なくとも1つのオルガノシランまたは

一般式 $R^1 - Y - (C_2H_5)_2S_2(C_2H_5)_2(O_2R)_2$ [式中、 R^1 は、1～13個の炭素原子を有するモノ弗素化アルキル基、オリゴ弗素化アルキル基もしくは過弗素化アルキル基またはモノ弗素化アリール基、オリゴ弗素化アリール基もしくは過弗素化アリール基であり、Yは、-C₂H₅-基、-O-基または-S-基であり、この場合は、0または1であり、 R^2 は、1～8個の炭素原子を有する直鎖状アルキル基、分枝鎖状アルキル基または環状アルキル基であるかまたはアリール基であり、Yは、0または1である]で示される少なくとも1つのフルオロ官能性オルガノシラン、または前記オルガノアルコキシランの少なくとも2つの混合物または

前記オルガノシランの部分的加水分解物または

少なくとも1つのオルガノシランのアルコール水溶液を基礎とする硬化された層、

(i v) 必要に応じて、1つ以上の塗膜を有することを特徴とする、腐蝕から保護するための金属上の被膜。

【請求項2】

アルミニウム、アルミニウム合金、マグネシウム、マグネシウム合金、亜鉛、亜鉛合金

、チタン、チタン合金、鉄、鉄合金、電気メッキされた鉄シート、電気メッキされた鉄合金、錫、錫合金、銅、銅合金ならびに銀および銀合金から構成されている群から選択された金属(i)を有する、請求項1記載の被膜。

【請求項3】

ゾル層(ii)を形成するために使用されるゾルがテトラメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、イソプロピルトリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、ヘキサデシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、イソプロピルトリエトキシシラン、イソプロピルトリエトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、ヘキサデシルトリエトキシシランおよびオクタデシルトリエトキシシランまたは前記のアルコキシシランの少なくとも2つの混合物から構成されている群からの少なくとも1つのアルコキシシランを基礎としている、請求項1または2記載の被膜。

【請求項4】

アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂および合成樹脂の被覆材料から選択された少なくとも1つの塗膜(iv)を有する、請求項1から3までのいずれか1項に記載の被膜。

【請求項5】

請求項1から4までのいずれか1項に記載の、腐蝕から保護するために金属上に被膜を形成させる方法において、

場合によっては金属表面を前処理し、

珪素化合物を含有するゾルを金属表面に塗布し、

必要に応じて、塗布されたゾル被膜を乾燥させ、

このゾル被膜をオルガノシランで塗布し、

乾燥させ、ゾル被膜およびオルガノシラン被膜を硬化させ、

必要に応じて、こうして得られた層系に1つ以上の塗膜を塗布することを特徴とする、請求項1から4までのいずれか1項に記載の、腐蝕から保護するために金属上に被膜を形成させる方法。

【請求項6】

前記被膜の乾燥および/または硬化を0~220℃の範囲内の温度および1分間以上ないし24時間で行なう、請求項5記載の方法。

【請求項7】

アルミニウム、アルミニウム合金、マグネシウム、マグネシウム合金、亜鉛、亜鉛合金、チタン、チタン合金、鉄、鉄合金、電気メッキされた鉄シート、電気メッキされた鉄合金、錫、錫合金、銅、銅合金ならびに銀および銀合金から構成されている群からの金属に関して腐蝕から保護するための請求項1から4までのいずれか1項に記載の被膜の使用または請求項5または6記載のように形成された被膜の使用。

【請求項8】

自動車の組み立て、機械工学、船舶建造、航空機の組み立てまたは家屋の建設の構成成分における請求項1から3までのいずれか1項に記載の被膜の使用。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0002

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0002】

オルガノシランまたはSiO₂ゾルを基礎とする、金属のための耐蝕性組成物ならびに付着促進剤(以下、プライマーと呼ぶ)は、久しく公知であり、多種多様な形で記載されている(例えば、ドイツ連邦共和国特許第19938551号明細書、欧州特許出願公開第04923306号明細書A、WO 01/30922、WO 98/30735)。不運なことに、公知の系は、なお若干の改善の余地がある。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正封套項目名】 0.0.1.6

【補正方法】密再

【補正方法】

【補正の内容】

10010

意外なこと

場合によっては金属表面を前処理し、
は素化合物を含有しない Si_3N_4 を用いて

珪素化合物を含有しがつ1~6のpH

必要に応じて、塗布されたゾル被膜を部分的または完全に乾燥させ、

このゾル被膜を殊にモノマーのオルガノシランもしくは部分的に加水

シランまたはオリゴマーのオルガノシランで塗布し、

乾燥させ、ならびにゾル被膜およびオルガノシラン被膜を硬化させ、

必要に応じて、こうして得られた層系に1つ以上の塗膜を塗布し、即ち塗膜を塗布し、

の塗膜を乾燥させ、ならびにこの塗膜を硬化させることによって、比較的簡単に簡単で経済的で環境保護的な方法で金属表面上に得ることができる事が見出された。

【手續補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0.0.1.7

【補正方法】麥角

【補正方括】

【補足の内容】

〔0017〕

従って、本発明は、次の

(i) 金属表面、

(i) 球状化合物を含有しかつ1~6のpHを有するブルを基礎とし、ゾル層(i)を形成させるために使用されるゾルが少なくとも1つのテトラアルコキシランおよび/または少なくとも1つのアルキルアルコキシランを基礎としている、硬化された

(i i) 3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N、N-ジ-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N、N-ジ-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(N'-(2-アミノエチル)-2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(N'-(2-アミノエチル)-2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-メチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-メチル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(n-ブチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(n-ブチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-シクロヘキシル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-シクロヘキシル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)アミンおよびビス(3-トリエトキシシリルプロピル)アミンから構成されている群から選択された少なくとも1つのオルガニクルミンまたは

これら 1 のアルカノンは、たゞ
一般式 $R^1 - Y - (CH_2)_n - Si(R_2)_3$ (OR)_{3-n} [式中、R¹ は、1～13 個の
炭素原子を有するモノエチル化アルキル基、オリゴエチル化アルキル基もしくは過エチル化アル
キル基またはモノエチル化アリール基、オリゴエチル化アリール基もしくは過エチル化アリール
基であり、Y は、-CH₂-基、-O-基または-S-基であり、この場合には、0 または
1 であり、R² は、1～8 個の炭素原子を有する直鎖状アルキル基、分枝鎖状アルキ
ル基または環状アルキル基であるかまたはアリール基であり、y は、0 または 1 である] で

示される少なくとも 1 つのフルオロ官能性オルガノシラン、または
前記オルガノアルコキシシランの少なくとも 2 つの混合物または
前記オルガノシランの部分的加水分解物または
少なくとも 1 つのオルガノシランのアルコール水溶液を基礎とする硬化された層、
(i v) 必要に応じて、1 つ以上の塗膜を有することを特徴とする、腐蝕から保護するた
めの金属上の被膜を提供する。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

<p style="text-align: right;">International application No. PCT/EP 03/10560</p>					
<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</p> <p>IPC 7 B65D/00 C23C22/48 C23C22/52 C23C22/56 C09D4/00</p>					
<p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>					
<p>B. CLAIMS SEARCHED</p> <p>International classification indicated (classification system followed by classification symbols)</p> <p>IPC 7 B65D C23C C09D</p>					
<p>Documentation searched other than prior art documentation to the extent that such documents are included in the items searched</p>					
<p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)</p> <p>EPO-Internal, WPI Data, PAJ</p>					
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p>					
Category *	Criteria of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages				Relevant to claim No.
X	<p>DE 199 38 551 A (PENTH BERND) 22 February 2001 (2001-02-22) claims 1-7 column 1, line 3 - line 18</p>				1,2,7
X	<p>EP 0 492 306 B (ARMCO STEEL CO LP) 1 July 1992 (1992-07-01) claims 1-22 page 3, line 19 -page 4, line 14</p>				1-10
A	<p>WO 01 30922 A (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH ;MENNIG MARTIN (DE); SCHMIDT HELMUT (DE)) 3 May 2001 (2001-05-03) claims 1-11 page 19, line 31 -page 19, line 27</p>				1
	-/-				
<input checked="" type="checkbox"/>	Further documents are listed in the continuation of box C.				<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>** document defining the general state of the art, which is not considered to be of particular relevance</p> <p>** earlier document but published on or after the International Publication Date of the application under examination</p> <p>** document which may throw doubt on priority, although an earlier document has been cited as a reference (as specified)</p> <p>** document relating to a co-pending application, etc., exhibited or otherwise made available to the International Bureau</p> <p>** document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed</p> <p>** later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but which may nevertheless be of interest in understanding the principle or theory underlying the invention</p> <p>** document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the invention is compared with the disclosure of the document in view of certain features of the invention which are not essential for the solution of the problem involved in the art</p> <p>** document member of the same patent family</p>					
Date of the actual completion of the International search			Date of mailing of the International search report		
18 December 2003			02/01/2004		
<p>Name and mailing address of the ISA</p> <p>European Patent Office, P.O. 5850 Patentbox 2, PL-2288 HV Wroclaw, Tele. (48 71) 380 2000, Fax (48 71) 380 2015</p>					
<p>Authorized officer</p> <p>Depijper, R</p>					

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP 03/10560

C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		Relevant to claim No.
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	
A	WO 99 30735 A (SUBRAMANIAN VIJAY ;ZHANG CHUBIN (US); DOIJ WIM J VAN (US); UNIV C) 16 July 1998 (1998-07-16) claims 1-13 page 3, line 10 -page 5, line 33	1
A	US 6 403 164 B1 (JONSCHEK GERHARD ET AL) 11 June 2002 (2002-06-11) claim 1	1
A	US 5 759 629 A (VAN DOIJ WIM J ET AL) 2 June 1998 (1998-06-02) claim 1	1
A	EP 0 866 037 B (NISSAN MOTOR ;CENTRAL GLASS CO LTD (JP)) 23 September 1998 (1998-09-23) claims 1-14	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Information on application No.
PCT/EP 03/10560

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19938551	A	22-02-2001	DE 19938551 A1	22-02-2001
EP 0492306	B	01-07-1992	US 5108793 A BR 9105431 A CA 2055153 A1 DE 69129527 D1 DE 69129527 T2 EP 0402306 A2 ES 2116273 T3 JP 3279611 B2 JP 4293789 A MX 9102182 A1 US 5200275 A	28-04-1992 25-08-1992 25-06-1992 09-07-1998 26-11-1998 01-07-1992 16-07-1998 30-04-2002 19-10-1992 01-06-1992 06-04-1993
WO 0130922	A	03-05-2001	DE 19952040 A1 AU 1145301 A BR 0015027 A CA 2388256 A1 CN 1382078 T WO 0130922 A2 EP 1230040 A2 JP 2003512921 T TR 200201142 T2	03-05-2001 08-05-2001 16-07-2002 03-05-2001 27-11-2002 03-05-2001 14-08-2002 08-04-2003 21-08-2002
WO 9830735	A	16-07-1998	US 5750197 A AU 726765 B2 AU 5862498 A BR 9807057 A EA 1588 B1 WO 9830735 A2 EP 1015662 A2 HU 0061015 A2 JP 2001507755 T NZ 335877 A PL 334657 A1 TR 9901568 T2 TW 445176 B US 6261638 B1 ZA 9800133 A	12-05-1998 23-11-2000 03-08-1998 02-05-2000 25-06-2001 16-07-1998 05-07-2000 28-08-2000 12-06-2001 26-01-2001 13-03-2000 21-10-1999 11-07-2001 17-07-2001 08-01-1999
US 6103164	B1	11-06-2002	DE 19813709 A1 AT 213027 T CA 2326050 A1 CN 1295629 T DE 59900836 D1 DK 1068372 T3 WO 9950477 A1 EP 1068372 A1 ES 2171075 T3 JP 2002509990 T NO 20004651 A PT 1068372 T	30-09-1999 15-02-2002 07-10-1999 16-05-2001 21-03-2002 21-05-2002 07-10-1999 17-01-2001 16-08-2002 02-04-2002 18-09-2000 31-07-2002
US 5759629	A	02-06-1998	AT 220576 T AU 724454 B2 AU 5479198 A BR 9712744 A CA 2270879 A1	15-08-2002 21-09-2000 29-05-1998 21-12-1999 14-05-1998

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.
PCT/EP 03/10560

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5759629	A	CN 1239908 A, B DE 69714080 D1 DE 69714080 T2 DK 959990 T3 WO 9819798 A2 EP 0959990 A2 ES 2180074 T3 HU 0000458 A2 JP 2001504146 T KR 2000053055 A NZ 335605 A PL 333326 A1 TR 9901538 T2 TW 422894 B ZA 9709948 A	29-12-1999 22-08-2002 20-03-2003 07-10-2002 14-05-1998 01-12-1999 01-02-2003 28-06-2000 27-03-2001 25-08-2000 28-04-2000 06-12-1999 21-09-1999 21-02-2001 05-11-1998
EP 0866037	B 23-09-1998	JP 3397394 B2 JP 7138050 A JP 7267694 A EP 0866037 A2 DE 69422964 D1 DE 69422964 T2 DE 69430396 D1 DE 69430396 T2 EP 0658525 A2 US 5674625 A US 5856016 A	14-04-2003 30-05-1995 17-10-1995 23-09-1998 16-03-2000 15-06-2000 16-05-2002 21-11-2002 21-08-1995 07-10-1997 05-01-1999

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

C 0 9 D 183/02	(2006.01)	C 0 9 D 183/02
C 0 9 D 183/08	(2006.01)	C 0 9 D 183/08
C 0 9 D 183/07	(2006.01)	C 0 9 D 183/07
C 0 9 D 5/00	(2006.01)	C 0 9 D 5/00
C 0 9 D 5/08	(2006.01)	C 0 9 D 5/08
C 2 3 C 22/00	(2006.01)	C 2 3 C 22/00
C 2 3 C 26/00	(2006.01)	C 2 3 C 26/00
C 2 3 C 28/00	(2006.01)	C 2 3 C 28/00

(81)指定国

EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR, AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BG, BR, BY, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, QM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, UK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UC, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW)

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス=ラインハルト

(74)代理人 230100044

弁護士 ラインハルト・アインゼル

(72)発明者 フィリップ・アルベルト

ドイツ連邦共和国 レルラッハ シュピタルシュトラーゼ 72 アー

(72)発明者 エッケハルト・ミュー

ドイツ連邦共和国 フライブルク マルクグラーフェンシュトラーゼ 69

(72)発明者 エックハルト・ユスト

ドイツ連邦共和国 ラインフェルデン デューラーシュトラーゼ 57

F ターム(参考) 40075 AE03 BB26Y BB26Z BB93Y BB93Z CA02 CA33 DB02 DB05 DB06
 DB07 DC01 DC08 DC11 DC15 EB22 EB33 EB35 EB36 EB42
 4F100 AA20B AA32B AB01A AB02A AB10A AB12A AB17A AB18A AB21A AB31A
 AH02C AH03C AH05C AH06C AK25D AK41D AK51D AK52B AK52C AK53D
 BA03 BA04 BA07 BA10A BA10C BA10D EH46J EH71A EJ08Z EJ64J
 EJ85J EJ86J GB07 GB32 JB02 JMW18 YY002
 4J038 CG001 DB001 DG001 DL021 DL053 DL071 DL081 DL111 DL121
 GA07 GA09 GA12 NA03 PA14 PA19 PC02
 4K026 AA02 AA06 AA07 AA08 AA09 AA10 AA12 BA01 BA12 BB08
 CA16 CA37 DA02 DA11 EB07 EB08
 4K044 AA02 AA06 BA05 BA08 BA10 BA21 BB03 BB04 BC02 CA16
 CA18 CA53 CA62